

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02255875 A**

(43) Date of publication of application: **16.10.90**

(51) Int. Cl.

C09D 11/00
C09D 11/02

(21) Application number: **01305245**

(22) Date of filing: **24.11.89**

(30) Priority: **27.12.88 JP 63331454**
27.12.88 JP 63331455

(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **SUGA YUKO**
NOGUCHI HIROMICHI

(54) RECORDING FLUID AND INK JET RECORDING THEREWITH

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording fluid which can give an image excellent in water resistance and light resistance by mixing a pigment with a specified amount of a water-soluble resin, a water-soluble organic solvent containing a polyalcohol (alkyl ether) and an aliphatic monoalcohol, and water.

CONSTITUTION: 3-20wt.% water-dispersible pigment (A) (e.g. carbon black) is mixed with a water-soluble resin

(B) of an acid value of 50-300 as a dispersant (e.g. styrene/maleic half ester/maleic anhydride copolymer) in such an amount that the weight ratio of component A to component B is (3-10):(2-1) and that the amount of component B not adsorbed by component A is 2 % or below, a water-soluble organic solvent (C) containing 15-50%, based on the recording fluid, polyalcohol (alkyl ether) (e.g. ethylene glycol) and 3-15%, based on the recording fluid, aliphatic monoalcohol (e.g. ethyl alcohol), and 10-60% water (D).

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255875

⑮ Int. Cl.⁹

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑭ 発明の名称 記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平1-305245

⑰ 出 願 平1(1989)11月24日

優先権主張

⑱ 昭63(1988)12月27日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-331454

㉑ 昭63(1988)12月27日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-331455

㉔ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉕ 発 明 者 野 口 弘 道 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉖ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉗ 代 理 人 弁理士 丸島 儀一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 顔料、水溶性樹脂、水溶性有機溶剤及び水を含む記録液に於いて、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であり、且つ水溶性有機溶剤として多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含むことを特徴とする記録液。
- (2) 前記脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項(1)の記録液。
- (3) 前記脂肪族一価アルコールの含有量が3~15重量%の範囲にある請求項(1)の記録液。
- (4) 前記多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量が10~50重量%の範囲にある請求項(1)の記録液。
- (5) 記録液に熱エネルギーを付与して微細孔から液滴として記録液を吐出させて記録を行うイン

クジェット記録方法に於いて、前記記録液が顔料、水溶性樹脂、水溶性有機溶剤及び水を含むしてなり、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であり、且つ水溶性有機溶剤として多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

(6) 前記脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項(5)のインクジェット記録方法。

(7) 前記脂肪族一価アルコールの含有量が3~15重量%の範囲にある請求項(5)のインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はとりわけインクジェットプリンターに適した記録液に関し、さらに記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方法に関する。

〔従来の技術〕

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、また、カラー化対応が容易でさらに、高集積のヘッドを使用することにより、高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水または、水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

また、染料が水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に雨、汗、あるいは飲食用の水がかかったりした場合、記録画像が滲んだり、消失したりすることがある。

一方、ボールペンなどの染料を用いた文房具においても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水性の問題を解決するために種々の文房具用水性顔

また、従来の水性顔料インクの中には、比較的短時間での吐出性に優れるものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間にわたって連続吐出を行った場合に吐出が不安定になり、ついには吐出しなくなるという問題を生じている。

そこで、本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解消し、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能な記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

更に本発明の目的は、耐水性、耐光性に優れた画像が得られる記録液を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

即ち本発明は、顔料、水溶性樹脂、水溶性有機溶剤及び水を含む記録液に於いて、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であり、且つ水溶性有機溶剤として多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含む

料インクの提案がなされている。水性顔料インク実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの摩耗防止が検討されている。

例えば特開昭61-246271号公報には、水溶性樹脂として親水性付加重合性単量体とスチレン及び／又はスチレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩もしくは金属塩を使用することにより、分散安定性及び耐乾燥性を改良した筆記具用インク組成物が開示され、特開昭62-72774号公報には、ポリシロキサンを使用することにより、吐出ダウン現象が起らず、インク切れ現象が起らないボールペン用水性顔料インキが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来の文房具用水性顔料インクを記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に使用した場合、吐出安定性に著しい障害を起こすという欠点があった。

ことを特徴とする記録液であり、かかる記録液に熱エネルギーを付与して微細孔から液滴として吐出させて記録を行うインクジェット記録方法である。

本発明の記録液は、熱エネルギーを用いたインクジェットプリンターにとりわけ適した諸性質を有している。

熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式は、薄膜の発熱抵抗体上での記録液の膜沸騰による発泡現象を吐出エネルギー発生源として利用しており、染料を用いたインクによって実用化されている。

この方式では、1信号当り3 μ secから12 μ secというきわめて短い時間ではあるが、薄膜の発熱抵抗体上のインク層は最高到達温度で200℃から300℃あるいはそれ以上の温度になると推定されている。そのため、インクの熱的安定性は吐出安定性を付与するために極めて重要な要件である。

本発明者らは熱エネルギーを利用したインクジェット記録に文房具用に提案されているような

顔料インクをそのまま使用すると吐出に著しい障害を起こす原因を調査した結果、いくつかの要因を見いだした。一つはこうした文具用インクにパルスを加えるとその熱の作用により薄膜の発熱抵抗体上に堆積物ができ、インクの発泡が不完全になるために吐出の乱れや不吐出が発生することである。さらには、薄膜抵抗体上に堆積物が発生していなくても発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに反応できないで不吐出が発生する場合である。つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させるためには、インクが薄膜の発熱抵抗体上で所望の体積で発泡し、さらに、所望の時間で発泡と消泡を繰り返すことができる性能を有していなければならない。しかしながら、従来の文房具用インクではそれらの性能を満足していないため、インクジェット記録装置に充填し記録を行わせるると上記のような種々の不都合なことが起こる。

そこで本発明者らは水性顔料インクで熱的に安定で、さらに、最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、記録液に含有される、溶解

している水溶性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下とし、水溶性有機溶剤として多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールとを併用することにより、薄膜の発熱抵抗体上においてインクがどのような駆動条件でも正確に発泡し、さらには、長期にわたっても薄膜の発熱抵抗体上に堆積物を発生せず、常に安定した吐出が可能となることを見だし、本発明を完成したのである。

本発明で言う溶解している水溶性樹脂とは、記録液中で顔料に吸着していないで液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ

顔料などの多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、螢光螢光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料があげられる。またカラーインデックスに記載されていない顔料であっても水性に分散可能なら、いずれも使用できる。

これらの顔料の含有量は、構造により異なるが一般的には記録液に対して重量比で3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いられる。

分散剤としては顔料分散に用いられる水溶性樹脂が使用でき、かかる水溶性樹脂として好ましくは、酸価が50~300、より好ましくは70~250の樹脂を使用する。

顔料と水溶性樹脂との結合は疎水結合であるため、樹脂の酸価が大きい(つまり親水性が強すぎる)と樹脂が顔料表面に期待どおりに吸着されえず、顔料溶液中の未吸着樹脂分が多くなってしまふ。一方、樹脂の酸価が小さい(つまり親水性が低い)と樹脂が水に溶解しなくなる。

本発明で言う樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表わされる。

具体的に使用可能な樹脂は、アミンを溶解させた水溶液に可溶であるものならどんなものでも使用可能で、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、あるいは、これらの塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子等が挙げられる。

これら水溶性樹脂の含有量は、用いる顔料と水溶性樹脂の種類によっても異なるが、記録液中で

顔料に吸着していない水溶性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下にする量であれば良く、顔料と水溶性樹脂との比率が重量比で3:2~10:1、好ましくは3:1~10:1、より好ましくは、10:3~10:1になる量が好ましい。

本発明で用いる多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

これら多価アルコール及び/又はそのアルキル

エーテルの含有量は10~50重量%、より好ましくは20~40重量%の範囲であり、含有量が10重量%未満ではノズル先端での目詰まりを防止するのに十分ではなく、50重量%を越えると、印字物の印字品位が低下する。

脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類が挙げられる。

この中でもエチルアルコールは記録液の吐出安定性を大幅に向上させるので、とりわけ好ましいものである。

脂肪族一価アルコールの含有量は3~15重量%、より好ましくは3~10重量%の範囲であり、含有量が3重量%未満ではプリンタの駆動条件の変化に対して常に安定した吐出を得ることはできず、15重量%を越えると印字物の印字品位が損なわれる傾向にある。

水の含有量は10~60重量%、より好ましくは10~50重量%の範囲である。

本発明の記録液を構成する主要成分は以上のとおりであるが、その他必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防腐剤等を使用しても良い。

使用可能な水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種ま

たは2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、記録液の表面張力は35dyne/cm以上になるように活性剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、記録液の表面張力がこれより小さい値を示す事は、本発明のような記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ（記録紙上での記録液滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

また、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸があげられる。

本発明の記録液の作成方法としては、はじめに、分散樹脂、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液

に上記で挙げたような成分を加え、攪拌し記録液とする。

とりわけ未吸着樹脂量を2%以下にするためには、作成方法において、樹脂、アミン及び水を含む水溶液を60℃以上、30分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミンの量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン量の $\frac{1.2}{1}$ 倍以上添加することが必要である。このアミンの量は以下の式によって求められる。

$$\text{アミンの量 (g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミンの分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000}$$

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行なうことも又必要である。

このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエ

法としては、超遠心機等を用いて顔料分と顔料に吸着された樹脂分を沈殿させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon、全有機炭素計) や、重量法 (上澄みを蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法) などが好適に用いられる。

本発明の記録液は、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用できることは言うまでもない。

[実施例]

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体	5部
(酸価174、平均分子量18000)	
モノエタノールアミン	1.5部
イオン交換水	68.5部
エチレングリコール	5部

タノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ローミル、サンドミルなどが挙げらる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグライNDER、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル (いずれも商品名) 等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉砕メディアのサイズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、また処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉砕後フィルターや遠心分離機分等で分級するなどの手法が用いられる。またはそれらの手法の組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る未吸着樹脂の量を測定する方

法としては、上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック (MCF-88、三菱化成製) 15部、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグライNDER (五十嵐機械製)

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1mm 径

粉砕メディアの充填率：50% (体積)

粉砕時間：3時間

さらに遠心分離処理 (12000RPM, 20分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。



(インクの作成)

上記分散液	50部
グリセリン	8部
エチレングリコール	10部
エタノール	4部
イオン交換水	28部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。



実施例2

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸ハーフエステル	
-無水マレイン酸共重合体	6部
(酸価155、平均分子量13000)	
アミノメチルプロパノール	2.5部
イオン交換水	59.5部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック(＃1000、三菱化成製)20部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：パールミル(アシザワ製)

粉砕メディア：ガラスビーズ 1mm径

粉砕メディアの充填率：60%(体積)

吐出速度：100ml/min

さらに遠心分離処理(12000RPM、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	40部
グリセリン	10部
エチレングリコール	5部
エタノール	5部
イオン交換水	40部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例3

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸ハーフエステル	
-無水マレイン酸共重合体	8部
(酸価205、平均分子量7000)	
アミノメチルプロパノール	4部
イオン交換水	56部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック(SB6、デグサ製)20部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：パールミル(アシザワ製)

粉砕メディア：ガラスビーズ 1mm径

粉砕メディアの充填率：50%(体積)

吐出速度：100ml/min

さらに遠心分離処理(12000RPM、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	40部
グリセリン	6部
エチレングリコール	10部
エタノール	5部
イオン交換水	39部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例4

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体	6部
(酸価137、平均分子量11400)	
モノエタノールアミン	3部
イオン交換水	66部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に銅フタロシアニンブルー（Heliogen Blue D6700T, BASF製）15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1mm 径

粉砕メディアの充填率：50%（体積）

粉砕時間：3時間

さらに遠心分離処理（12000RPM, 20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	40部
エチレングリコール	20部
エタノール	4部
イオン交換水	36部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

比較例1

実施例1の分散液に含有される水溶性樹脂を15

部に、モノエタノールアミンを4.5部に、イオン交換水を57部に夫々変えて同様の処方でインクを得た。

比較例2

実施例2の分散液に含有される水溶性樹脂量を15部に、アミノメチルプロパノールを6部に、イオン交換水を49部に夫々変えて同様の処方でインクを得た。

比較例3

実施例3の分散液に含有される水溶性樹脂量を15部に、モノエタノールアミンを3部に、イオン交換水を52部に夫々変えて同様の処方でインクを得た。

比較例4

実施例1のインクにおいてエタノールを使用せず、その分を増量してインクを作成した。

上記の記録液を用い、プリンターとして熱エネルギーを付与してインクを吐出させる（A）シंकジェットプリンタ（HP社製、駆動周波数1.2KHz）、（B）デスクジェットプリンタ（HP社製、駆動周波数3.6KHz）及び（C）BJ-130（キャノン製）

の改造品の各プリンタを用いて以下の評価を行った。

T1：駆動条件と吐出安定性

（C）プリンタは、駆動電圧を25V、27V、30Vに設定し、各々の電圧で周波数2KHz、4KHzの2種の条件により、室温で印字を行い、印字の乱れ、欠け、不吐出など有無を観察し、吐出安定性を評価した。

◎：1文字目からきれいに吐出し、連続印字中、不吐出、欠け、印字の乱れがまったくない。

○：文字部分はきれいに吐出するが、べた印字の部分で数箇所の不吐出が観察される。

△：文字部分においても数文字連続印字すると不吐出が発生する。

×：1文字目から著しい吐出の乱れが発生し、印字物の判読が不可能である。

T0：得られたインクを超高速冷却遠心機（ベックマン製）で55000rpm、5時間遠心処理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を沈降させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥

機にて（60℃、24時間）乾燥固化する。この樹脂量の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂濃度とする。

第 1 表

試験 プリン タ サ ン プ ル	T 1								T 0 (重量 %)
	(A)	(B)	(C)						
			2KHz			4KHz			
			25V	27V	30V	25V	27V	30V	
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.2
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.1
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.3
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.05
比較例 1	△	×	×	×	△	×	×	×	4.5
比較例 2	×	×	×	×	△	×	×	×	3.4
比較例 3	△	×	×	×	△	×	×	×	2.9
比較例 4	○	△	×	×	△	×	△	△	0.2

実施例 5

実施例 1~4 で得た記録液を市販のフェルトペンに夫々充填し、上質紙（銀環（商標名）、山陽国策パルプ）に筆記したところ、筆跡のかすれを生ずることなくスムーズな筆記ができた。

又、キャップをはずして24時間放置後、筆記してもスムーズな筆記ができた。

実施例 6

（顔料分散液の作成）

スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体	2 部
（酸価 174、平均分子量 18000）	
モノエタノールアミン	0.5 部
イオン交換水	77.5 部
エチレングリコール	5 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、稀释して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック（MCF

-88、三菱化成製）10部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
 粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1mm 径
 粉砕メディアの充填率：50%（体積）
 粉砕時間：3時間

さらに遠心分離処理（12000RPM、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	50 部
グリセリン	8 部
エチレングリコール	10 部
エタノール	4 部
イオン交換水	28 部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。



実施例 7

（顔料分散液の作成）

アクリル酸-アクリル酸ブチル	
-メタクリル酸メチル共重合体	4.5 部
（酸価 80、平均分子量 6700）	
モノエタノールアミン	1 部
イオン交換水	69 部
エチレングリコール	5 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（MCF-88、三菱化成製）15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
 粉砕メディア：ガラスビーズ 1mm 径
 粉砕メディアの充填率：60%（体積）
 粉砕時間：3時間

さらに遠心分離処理（20000RPM、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	40 部
チオジグリコール	10 部
エチレングリコール	10 部
エタノール	4 部
イオン交換水	36 部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例 8

（顔料分散液の調製）

スチレン-マレイン酸ハーフエステル	
-無水マレイン酸共重合体	2 部
（酸価 155、平均分子量 13000）	
アミノメチルプロパノール	1 部
イオン交換水	67 部
ジエチレングリコール	5 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（MCF-88、三菱化成製）15部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：パールミル（アシザワ製）

粉碎メディア：ガラスビーズ 1mm 径

粉碎メディアの充填率：50%（体積）

吐出速度：100ml/min

さらに遠心分離処理（12000RPM、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	40部
グリセリン	10部
エチレングリコール	5部
エタノール	5部
イオン交換水	40部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例9

（顔料分散液の作成）

スチレン-マレイン酸ハーフエステル

—無水マレイン酸共重合体 3部

（酸価205、平均分子量7000）

アミノメチルプロパノール 1.5部

イオン交換水 71.5部

実施例10

（顔料分散液の作成）

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体 2部

（酸価137、平均分子量11400）

モノエタノールアミン 0.5部

イオン交換水 72.5部

エチレングリコール 5部

上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（#1000、三菱化成製）15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

粉碎メディア：ジルコニウムビーズ 1mm 径

粉碎メディアの充填率：50%（体積）

粉碎時間：3時間

さらに遠心分離処理（12000RPM、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

ジエチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（MCF-88、三菱化成製）12部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：パールミル（アシザワ製）

粉碎メディア：ガラスビーズ 1mm 径

粉碎メディアの充填率：50%（体積）

吐出速度：100ml/min

さらに遠心分離処理（12000RPM、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	40部
グリセリン	6部
エチレングリコール	10部
エタノール	5部
イオン交換水	39部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

（インクの作成）

上記分散液	40部
エチレングリコール	20部
エタノール	4部
イオン交換水	36部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例11

（顔料分散液の作成）

スチレン-マレイン酸ハーフエステル

—無水マレイン酸共重合体 6部

（酸価193、平均分子量28000）

モノエタノールアミン 2部

イオン交換水 59部

エチレングリコール 5部

上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（MA100、三菱化成製）20部、エタノール8部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1mm 径

粉砕メディアの充填率：50%（体積）

粉砕時間：3時間

さらに遠心分離処理（12000RPM，20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	20部
エチレングリコール	10部
チオジグリコール	6部
エタノール	4部
イオン交換水	60部

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例12

実施例6の分散液に含有される顔料をフクロシアニブル顔料（Lionol Green GYK，東洋インク製）10部にイオン交換水を76.5部に変えて同様の処方でインクを得た。

比較例5

実施例6の分散液に含有される分散樹脂量を7部

に、モノエタノールアミンを1.5部に、イオン交換水を81.5部に変えて同様の処方でインクを得た。

比較例6

実施例7の分散液に含有される分散樹脂量を10部に、イオン交換水を64部に変えて同様の処方でインクを得た。

比較例7

実施例8の分散液に含有される分散樹脂量を8部にイオン交換水を61部に変えて同様の処方でインクを得た。

比較例8

実施例6の分散液に含有される分散樹脂量を10部にモノエタノールアミンを2.5部に、イオン交換水を67.5部に変えて同様の処方でインクを得た。

比較例9

実施例6のインクにおいてエタノールを用いず、その分水を増量してインクを作成した。

上記のインクを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。尚、以下の評価を追加した。

T2：プリント一時停止後の再プリント時の目詰

まり

プリント一時停止後の再プリント時の目詰まりについては、プリンタに所定のインクを充填して10分間連続し英数文字を印字した後プリントを停止、キャップ等をしない状態で10分間放置した後、ふたたび英数文字を印字して文字のかすれ、かけ等の不良箇所の有無により判定した。

（20°±5℃，50±10%RHにて放置、（C）プ

リンタの駆動条件 2KHz，30V）

○：一文字目から不良箇所無し。

△：一文字目から一部が擦れまたは欠ける。

×：一文字目がまったく印字できない。

T3：プリント長期停止後の再プリント時の目詰まり回復性

プリンタに所定のインクを充填して、10分間連続して英数文字を印字した後、プリントを停止し、キャップをしない状態で7日間放置した後、ノズル目詰まりの回復操作を行い、何回の操作で文字の擦れ、かけなどのない正常な印字が可能か判定した。

（60℃，10±5%RH、（C）プリンタの駆動条件 2KHz，30V）

○：1ないし5回の回復操作で正常な印字が可能

△：6ないし9回の回復操作で正常な印字が可能

×：11回以上の回復操作で正常な印字が可能

T4：記録液の表面張力（CBVP AI表面張力計 協和科学製）、粘度（VISCONIC ELD東京計器製）を測定した。

以上の評価項目にしたがって試験をおこなった結果を第2表に記載した。



第 2 表 試験結果

試験 プリンタ サンプル	T1								T2	T3	T4		T0 (重量%)
	(A)	(B)	(C)								粘 度 (cps)	表面張力 (dyne・cm)	
			2KHz			4KHz							
			25V	27V	30V	25V	27V	30V					
実施例6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	3.2	42.9	0.06
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	2.9	43.5	0.12
実施例8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	3.0	37.0	0.03
実施例9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	2.8	40.2	0.12
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	2.6	44.0	0.09
実施例11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	3.3	40.5	0.24
実施例12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	3.5	43.1	0.03
比較例5	△	△	×	×	△	×	×	△	○	○	4.0	40.4	2.3
比較例6	×	×	×	×	△	×	×	×	○	○	3.6	40.5	3.1
比較例7	△	△	×	×	△	×	×	△	○	○	4.5	35.5	2.2
比較例8	△	×	×	×	△	×	×	△	○	○	5.5	39.5	2.8
比較例9	○	△	×	×	△	×	△	△	○	○	3.2	44.2	0.06

実施例 13

実施例 6～12 で得たインクを市販のフェルトペンに夫々充填し、上質紙（銀環（商標名）、山陽国策パルプ）に筆記したところ、筆跡のかすれもなく良好な筆記ができた。

又、キャップをはずしても24時間放置後、筆記を行っても良好な筆記ができた。

〔効果〕

本発明によれば、印字物の堅牢性に優れ、さらに、各種の記録ヘッドを有する熱エネルギーを用いた記録装置に好適な記録液を提供できる。さらに、信頼性が高く、高品位印字が可能な記録方式を提供できる。

特許出願人 キヤノン株式会社

代 理 人 丸 島 儀 一

西 山 恵 三



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.